

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-273791

(43)Date of publication of application : 13.10.1998

(51)Int.Cl.

C25B 11/20

(21)Application number : 09-078228

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 28.03.1997

(72)Inventor : TAZAKI HIROSHI

ARAI YOSHIYUKI

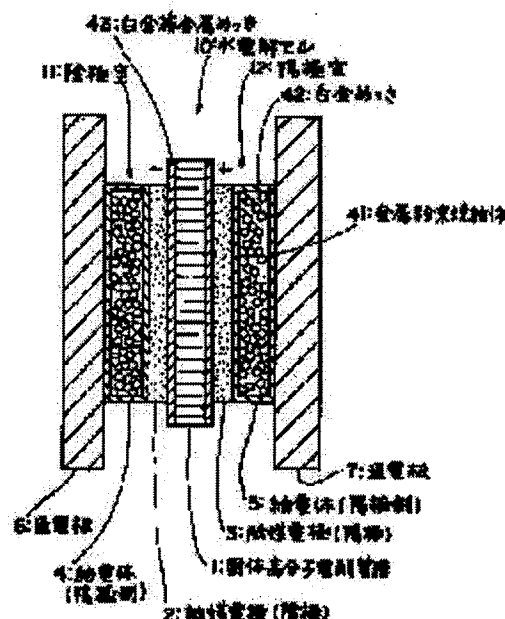
SUZUKI TSUNEO

(54) WATER ELECTROLYZING CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water electrolyzing cell low in cell voltage and improved in durability by using a material contg. the mixture of ruthenium oxide and iridium oxide prepared by hydroxide coprecipitation as the anode.

SOLUTION: At least a solid polyelectrolyte membrane 1 consisting at least of a fluororesin cation-exchange membrane and the catalytic anode 3 and cathode 2 on both sides of the membrane are provided to constitute a water electrolyzing cell 10. A mixture of the ruthenium oxide and iridium oxide prepared by hydroxide coprecipitation is incorporated into the anode 3. The mixture of ruthenium oxide and iridium oxide is mixed with the solid polyelectrolyte to be used in water electrolysis and the liq. polyelectrolyte having the same composition, the admixture is made into the paste, the paste is applied onto the surface of a porous feeder 5 with a brush, etc., or sprayed thereon and dried into an electrode, and a mixture of ruthenium oxide and iridium oxide is provided on the feeder 5 of the anode 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-273791

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl.⁵

C 2 5 B 11/20

識別記号

F I

C 2 5 B 11/20

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-78228

(22) 出願日 平成9年(1997)3月28日

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 田崎 博

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

(72) 発明者 新井 良幸

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

(72) 発明者 鈴木 恒男

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式会社ジャパンエナジー内

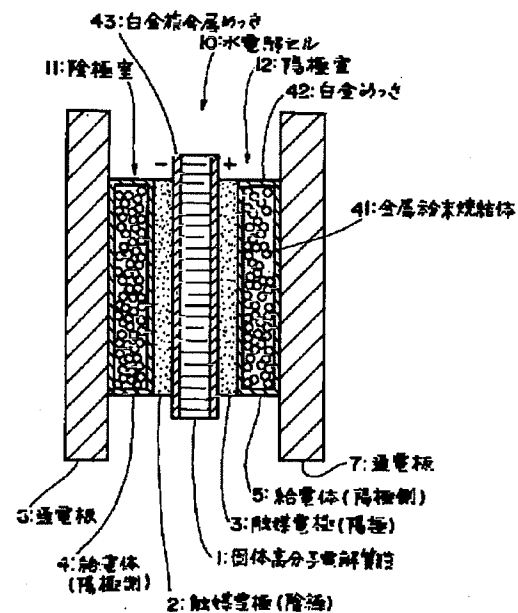
(74) 代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水電解セル

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子電解質を用いた水電解セルにおいて、セル電圧が低く、かつ、耐久性の向上した水電解セルを提供する。

【解決手段】 少なくとも、フッ素樹脂系陽イオン交換膜からなる固体高分子電解質1と、その両面に設けられた触媒電極(陽極および陰極)3、2とを備えた水電解セル10において、陽極が、水酸化物共沈殿法で調製した酸化ルテニウムおよび酸化イリジウムの混合物を含む水電解セル。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、フッ素樹脂系陽イオン交換膜からなる固体高分子電解質と、その両面に設けられた触媒電極（陽極および陰極）とを備えた水電解セルにおいて、陽極が、水酸化物共沈殿法で調製した酸化ルテニウムおよび酸化イリジウムの混合物を含むことを特徴とする水電解セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水電解セルに関する。さらに詳しくは、セル電圧が低く、かつ、耐久性の向上した水電解セルに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、固体高分子電解質膜を使用した高効率の水電解方法が注目されている。以下、固体高分子電解質膜を用いた代表的な水電解セルの原理、構造を図面によって説明する。図2は、その概略断面図を示す。図2に示すように、水電解セル10の構造は、触媒電極2、3を接合した固体高分子電解質膜1を挟んで、その両側に給電体4、5（エキスパンドメタル）と通電板6、7からなり、固体高分子電解質膜1で仕切られた陰極室11と陽極室12から構成されている。この水電解セル10による水電解の機構は、陰極室11及び陽極室12へ水を供給し、電極2、3間に直流電流を通電することによって、陽極室12では酸素が発生し、同時に生成した水素イオンは固体高分子電解質膜1を移動し、陰極室11で電子を得て水素ガスとなる。従来、このような固体高分子電解質膜に触媒電極を接合する方法としては、無電解めっき法等が知られている。

【0003】 無電解めっき法は、固体高分子電解質膜の表面に触媒電極を還元析出させて電極を形成する湿式処理方法であり、膜と触媒電極の接触抵抗が小さく、接合強度が大きいことを特徴とする（例えば、特公昭58-47471号公報）。しかし、めっき法であるために金属しか接合することができず、従って酸化物等を直接電極として用いることはできなかった。また、膜を十分に張った状態でないと均一にめっきを行なうことができず、大型化を図ることが困難であるという問題があった。

【0004】 これらの問題を解決するために、本発明者等は、新規な構造の水電解セルを提案した（特願平8-12714号）。その第一の特徴は、給電体4、5として金属（例えばチタン）の粉末焼結体の表面に貴金属、例えば、白金メッキを施したものをを用いたことにある。第二の特徴は、例えば、酸化イリジウムまたは酸化ルテニウムと高分子電解質との混合体をこの焼結体上に塗布することにより陽極3を、例えば白金黒と高分子電解質との混合体をこの焼結体上に塗布することにより陰極2を形成することにある。このような構造により、従来法と比較して作製が容易であり、セル電圧の低い水電解セ

ルを実現した（以下、触媒担持法という）。しかし、この水電解セルもエネルギー効率および耐久性の面で必ずしも十分に満足しうるものではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 水電解におけるエネルギー効率は電圧効率と電流効率の積で表される。電圧効率を向上させるためには両極の過電圧を低減できる触媒電極を使用することが必要である。このような触媒電極として、酸化ルテニウム（ RuO_2 ）電極または酸化イリジウム（ IrO_2 ）電極が用いられている。 RuO_2 電極は IrO_2 電極よりも酸素過電圧が小さいので、セル電圧を低下させるには有効である。すなわち電圧効率を向上させるには有利な電極である。しかし RuO_2 電極を長期の耐久性試験に供すると高電流密度ではセル電圧の上昇するという問題があった。一方の IrO_2 電極は、長期間の耐久性試験でもセル電圧は上昇せず、ほぼ初期のセル電圧を保持することができるが、初期のセル電圧が RuO_2 電極よりも高いという問題があった。

【0006】 本発明は、上述の問題に鑑み、水電解セルの触媒電極の改良を企図したものであり、陽極として、 IrO_2 と RuO_2 とのそれぞれの特徴を兼備したものをを用いることによって、セル電圧の低下および耐久性の向上を同時に満足する水電解セルを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため本発明によれば、少なくとも、フッ素樹脂系陽イオン交換膜からなる固体高分子電解質と、その両面に設けられた触媒電極（陽極および陰極）とを備えた水電解セルにおいて、陽極が、水酸化物共沈殿法で調製した酸化ルテニウムおよび酸化イリジウムの混合物を含むことを特徴とする水電解セルが提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の水電解セルの実施の形態を、触媒担持法を例にとり、図面を参照しつつ具体的に説明するが、本発明はこれによって何ら制限を受けるものではない。すなわち、本発明の水酸化物共沈殿法で調製した酸化ルテニウムおよび酸化イリジウムの混合物は、例えば、予め触媒を含む電極フィルムを作製しておき、これを固体高分子電解質膜の表面に熱圧着して接合体を形成する、いわゆる、ホットプレス法（特公昭58-15544号公報参照）等にも、適用することができるからである。図1は、本発明の水電解セルの一例を模式的に示す概略断面図である。本発明の水電解セルは、図1に示すように、少なくとも、フッ素樹脂系陽イオン交換膜からなる固体高分子電解質1と、その両面に設けられた触媒電極（陽極および陰極）3、2とを備えた水電解セル10において、陽極3が、水酸化物共沈殿法で調製した酸化ルテニウムおよび酸化イリジウムの混合物を含むことに特徴がある。以下、各構成要素につい

て説明する。

【0009】1. 固体高分子電解質膜

本発明に用いる固体高分子電解質膜1としては、たとえば、スルホン基、カルボキシル基またはホスホン基を有するフッ素樹脂系陽イオン交換膜を挙げることができ、具体的にはNAFION（登録商標、以下同様）112, 115, 117, 450（デュボン社製）等を好適に用いることができる。

【0010】2. 給電体

本発明に用いられる給電体としては、導電性で気液の流路を有するもの、例えば、金属粉末の焼結体、エキスパンドメタル、金属メッシュ、各種の多孔質体等を挙げることができる。以下、金属粉末の焼結体を例にとり説明するが、本発明はこれによって何ら制限を受けるものではない。まず、給電体4、5としては、図1に示すように金属粉末（例えばチタン、タンタル、ジルコニウム、ニオブ、ニッケル、ステンレス等）の焼結体41の表面に貴金属、例えば、白金めっき42を施したもの、またはその粉末の表面に貴金属、例えば、白金メッキを施したものを焼結したものを有することにより、気液流路構造を持つ多孔質給電体を焼結法で作製することができる（特願平8-12714号参照）。

【0011】そして、気液流路構造を持つ多孔質給電体を焼結法で作製した後、触媒電極を担持するが、その前段階として、貴金属、例えば、白金（Pt）をめっきする。この理由は、通電時にセル電圧に関係する接触抵抗を軽減するためと、特に陽極側ではTi等が陽極酸化を受け、絶縁性のTi等の酸化皮膜をつくることを防止するためである。Ti等の酸化皮膜が生成するとセル電圧は高くなる。

【0012】Ti等の焼結体に貴金属、例えば、Ptをめっきする方法は、特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。なお、本発明においては、金属（例えばチタン、タンタル、ジルコニウム、ニオブ、ニッケル、ステンレス等）の表面に前述のような白金めっきを施したものを前述のように焼結処理してもよい。

【0013】3. 触媒電極

本発明に用いられる触媒電極に要求される物性として、（1）電気的良好な導体、（2）耐酸性、（3）耐酸化性、（4）耐還元性、（5）耐熱性、があるが、水電解のコストに大きく影響するセル電圧を低下させるため、陽極側では酸素過電圧、陰極側では水素過電圧の小さな金属または酸化物を使用する必要がある。酸素・水素過電圧の小さな金属は、一般的に白金族である。本発明においては、触媒電極の陽極3として、酸素過電圧の低い水酸化物共沈殿法で調製した酸化ルテニウムおよび酸化イリジウムの混合物を用いている。触媒電極の陰極2としては、特に制限はないが水素過電圧の低い白金黒等が好ましい。触媒電極は、既知の種々の方法により金属焼結体上に生成することが可能であるが、塗布法が最も簡便で

ある。

【0014】（1）陽極

本発明の実施の形態においては、図1に示すように、陽極3として水酸化物共沈殿法で調製した酸化ルテニウムおよび酸化イリジウムの混合物と高分子電解質との混合物を用いている。前記多孔質体給電体上に水酸化物共沈殿法で調製した酸化ルテニウムおよび酸化イリジウムの混合物を設ける方法の一つとして、この混合物を水電解で使用する固体高分子電解質膜（例えばNAFION 117等）と同一の組成を有する液状の高分子電解質（NAFIONエマルジョン：Aldrich Chemical Company社製）と混合し、ペースト状態にしてから給電体の表面に刷毛等で塗布または、スプレー法を用いて吹き付けた後、乾燥させて電極とする方法がある。ペーストの状態としては、触媒金属の濃度が、5〜70重量%、好ましくは10〜50重量%である。5重量%未満であると焼結体に染み込んでしまうので触媒金属を設けることができず、70重量%を超えるとペーストの状態にならない。触媒金属の量を変化させることによって任意の設定量（担持量）とすることができる。好ましい担持量としては $0.5\text{ mg/cm}^2 \sim 10\text{ mg/cm}^2$ 、さらに好ましくは $1.5 \sim 4\text{ mg/cm}^2$ である。 0.5 mg/cm^2 未満であると電極としての性能が劣り、 10 mg/cm^2 を超えるとコスト高となる。刷毛で塗布後乾燥すると液状の高分子電解質と共存している有機溶媒が除去され触媒金属と高分子電解質の混じったフィルムのような状態で多孔質体給電体の表面に触媒金属が設けられる。さらに、その表面を上記と同じ液状の高分子電解質で重ね塗りを行うことにより、高分子電解質層を形成する。この重ね塗り量としては $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である。 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、膜の剥離の抑制にやや難があり、 $100\text{ }\mu\text{m}$ を超えると膜は強固であるが、セル電圧が高くなる。この膜を乾燥するが、乾燥温度は $80 \sim 150^\circ\text{C}$ で30〜60分程度で十分である。

【0015】本発明の特徴は、酸化ルテニウムと酸化イリジウムとを水酸化物共沈殿法で調製したものを有することにある。この方法は、ルテニウムとイリジウムの水酸化物の共沈殿物を出発原料として加熱脱水後、酸化処理によって IrO_2 と RuO_2 とを複合化する方法を意味する。この場合、Ir塩としては H_2IrCl_6 、 K_2IrCl_6 または $(\text{NH}_3)_2\text{IrCl}_6$ 等の可溶性の塩を用い、Ru塩としては RuCl_3 または $(\text{NH}_3)_2\text{RuCl}_6$ 等の可溶性の塩を用いる。これらの塩は NaOH 等のアルカリ溶液で中和するとほぼ同一pHで水酸化物となる。これらの塩を所定の割合で溶解した水溶液を $70 \sim 80^\circ\text{C}$ に加熱した後 NaOH 等で中和し、 $\text{Ru}(\text{OH})_3$ と $\text{Ir}(\text{OH})_3$ を共沈させる。共沈の温度は室温でも良い。これらの共沈物を濾過し、 100°C で乾燥し、電気炉で加熱処理するが、加熱の温度は5

00℃以上で、炉内雰囲気は空気または酸素気流中が好ましい。 $\text{Ir}(\text{OH})_4$ は次式に示すように $\text{Ir}(\text{OH})_4 = \text{IrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ という単なる脱水反応で IrO_2 になるが、 $\text{Ru}(\text{OH})_3$ は脱水反応と同時に酸化反応を伴って次式のように RuO_2 となるためである。 $2\text{Ru}(\text{OH})_3 + (1/2)\text{O}_2 = 2\text{RuO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ここで酸化ルテニウムと酸化イリジウムとの混合比(重量%)は、90:10~30:70が好ましく、35:65~45:55がさらに好ましい。

【0016】(2) 陰極

本発明の実施の形態においては、図1に示すように、陰極2として、白金黒と前記高分子電解質との混合体を用いている。使用する白金黒としては、粒度0.1~10 μm 、特に0.5~1 μm のものが、比表面積、触媒活性等を考慮に入れると好ましい。電極の製造方法は上記と同様である。なお、Pt黒担持量は、0.5~10 mg/cm^2 、好ましくは2~3 mg/cm^2 である。0.5 mg/cm^2 未満では、電極としての性能が劣り、10 mg/cm^2 を超えるとコスト高となる。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

【0018】[実施例1] RuCl_3 と H_2IrCl_6 とを金属成分の重量比で1:1の割合となるようにビーカーに入れ水溶液にし、70℃に加温した。 NaOH を金属イオンの1.5当量添加して中和した。中和沈澱物は速やかにビーカー底部に沈降した。この沈澱物を濾過し、100℃で1時間乾燥した後、500℃に保持した

電気炉に入れ、空気気流中で2時間加熱した。得られた加熱処理品は IrO_2 と RuO_2 との複合酸化物であった。チタン焼結体(粒径150 μm 、焼結温度850℃、2時間、寸法:78×78×4mm)に白金めっきを行なった基体に、上記の方法で作製した酸化ルテニウムおよび酸化イリジウムの混合物とナフィオン分散液(アルドリッチケミカル社製)とを混合したペーストを塗布し150℃で30分乾燥したものを陽極、Pt黒粉末(徳力本店社製)とナフィオン分散液(アルドリッチケミカル社製)を混合したペーストを塗布し150℃で30分乾燥したものを陰極とし、陽イオン交換膜(デュポン社製、商品名:Nafion117)を用いて図1に示す構成のセルにより水電解を行なった。電流密度0.5~5 A/cm^2 、電解面積0.78 cm^2 、電解温度80℃でセル電圧の測定を行なった。結果を表1に示す。

【0019】[実施例2] 陽極の酸化物を水酸化物共沈澱法で得られた表1に示すものに変えたこと以外は実施例1と同様にした。

【0020】[比較例1および2] 陽極の酸化物を水酸化物沈澱法で得られた表1に示すものに変えたこと以外は実施例1と同様にした。

【0021】[比較例3および4] 水酸化物沈澱法で酸化イリジウムと酸化ルテニウムとを別々に作り、それらを金属成分の重量%で表1に示すように単純に混合したものに代えたこと以外は実施例1と同様にした。

【0022】

【表1】

	陽 極	電流密度(A/cm^2)と槽電圧(V)						
		0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0
実施例1	$\text{RuO}_2(50\%)/\text{IrO}_2(50\%)$	1.58	1.65	1.75	1.85	2.01	2.17	2.32
実施例2	$\text{RuO}_2(75\%)/\text{IrO}_2(25\%)$	1.56	1.68	1.80	1.87	2.08	2.20	2.36
比較例1	$\text{RuO}_2(100\%)$	1.55	1.72	1.83	1.91	2.12	2.25	2.38
比較例2	$\text{IrO}_2(100\%)$	1.64	1.76	1.85	1.98	2.18	2.35	2.54
比較例3	$\text{RuO}_2(75\%)/\text{IrO}_2(25\%)$	1.61	1.73	1.84	1.93	2.13	2.28	2.43
比較例4	$\text{RuO}_2(50\%)/\text{IrO}_2(50\%)$	1.63	1.75	1.87	1.95	2.16	2.31	2.48

【0023】水電解性能は、表1に示すように、比較例3および4の場合のように酸化イリジウムと酸化ルテニウムを別々に作り、それらを単に混合して作った電極の示すセル電圧は、 IrO_2 の混合割合が増加するに従ってセル電圧が増加したが、実施例1および実施例2の場合のように酸化イリジウムと酸化ルテニウムを共沈澱して作った電極のセル電圧は、 IrO_2 の混合割合が増加

するに従ってセル電圧が低下することが認められた。特に、 $\text{RuO}_2(50\%)/\text{IrO}_2(50\%)$ で、最小のセル電圧を呈した。このセル電圧は、酸化イリジウムと酸化ルテニウムそれぞれのセル電圧よりも低いことが判る。

【0024】[耐久性評価試験] 水酸化物共沈澱法により作製した酸化物を用いた電極を500時間の長期耐久

性の評価を実施した。電解条件は電解温度50℃、電流密度3A/cm²とした。耐久性評価試験は初期の水電解性能の良かった表1に示す実施例1の電極と比較例1と比較例2の電極について行った。実施例1のRuO₂ (50%) / IrO₂ (50%) 電極の耐久性評価試験初期のセル電圧は2.149V、比較例1のRuO₂ 電極のセル電圧は2.234V、比較例2のIrO₂ 電極のセル電圧は2.283Vであった。実施例1のRuO₂ (50%) / IrO₂ (50%) 電極のセル電圧は比較例2のIrO₂ 電極のセル電圧よりも0.134V低いセル電圧を示した。一方、水電解を500時間実施したそれらの電極の耐久性は実施例1のRuO₂ (50%) / IrO₂ (50%) 電極のセル電圧は2.154Vとセル電圧の上昇は耐久性試験初期に較べて5mV程度の上昇で安定したセル電圧の履歴を示した。比較例2のIrO₂ 電極は耐久性試験初期に較べて105mV程度の上昇で安定したセル電圧であった。比較例1のRuO₂ 電極のセル電圧は徐々にセル電圧が上昇し、120時間後には3.125Vとなった。

【0025】以上の結果より、陽極として、水酸化物共沈殿法で調製した酸化ルテニウムおよび酸化イリジウムの混合物を含むものを用いることにより、セル電圧が低く、かつ、耐久性の向上した水電解セルを得ることがで

ることがわかる。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって、セル電圧が低く、かつ、耐久性の向上した水電解セルを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

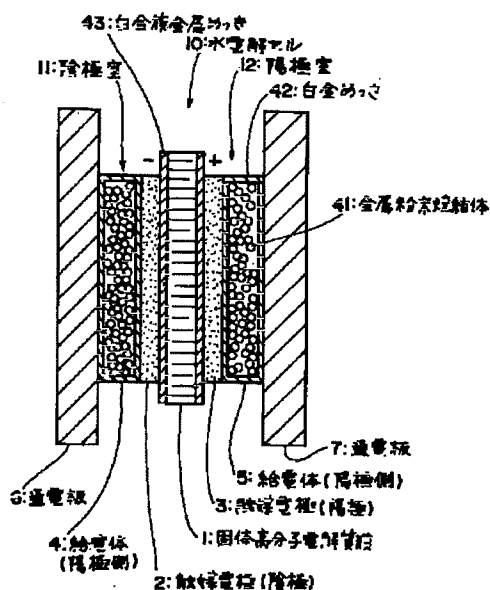
【図1】本発明の水電解セルの一例を模式的に示す概略断面図である。

【図2】従来の水電解セルを模式的に示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 固体高分子電解質膜
- 2 触媒電極(陰極)
- 3 触媒電極(陽極)
- 4 給電体(陰極側)
- 5 給電体(陽極側)
- 6, 7 通電板
- 10 水電解セル
- 11 陰極室
- 12 陽極室
- 41 金属粉末焼結体
- 42 白金めっき
- 43 白金族金属めっき

【図1】



【図2】

